

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. Juli 2004 (01.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/054728 A2

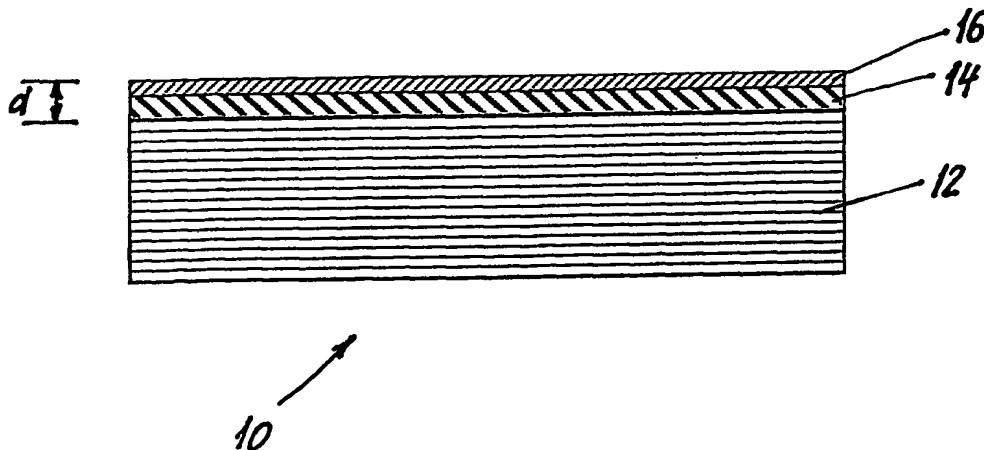
(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B05D 7/24**
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH2003/000822
(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Dezember 2003 (17.12.2003)
(25) Einreichungssprache: Deutsch
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
(30) Angaben zur Priorität:
2151/02 17. Dezember 2002 (17.12.2002) CH
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): WIPF AG [CH/CH]; Industriestrasse 29, CH-8604
Volketswil (CH).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MOSER, Eva, Maria
[CH/CH]; Quellenweg 9, CH-8224 Löhningen (CH).
HOPP, Heidi [CH/CH]; Wiesenweg 1, CH-5627 Besen-
büren (CH).
(74) Anwalt: PATENTANWÄLTE BREITER + WIEDMER
AG; Seuzachstrasse 2, Postfach 366, CH-8413 Neftenbach
(CH).
(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT
(Gebrauchsmuster), AT, AU (petty patent), AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ (Ge-
brauchsmuster), CZ, DE (Gebrauchsmuster), DE, DK (Ge-
brauchsmuster), DK, DM, DZ, EC, EE (Gebrauchsmuster),
EE, ES, FI (Gebrauchsmuster), FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: SUBSTRATE COMPRISING A POLAR PLASMA-POLYMERISED COATING

(54) Bezeichnung: SUBSTRAT MIT EINER POLAREN PLASMAPOLYMERISIERTEN SCHICHT



(57) Abstract: The invention relates to substrates (12), which are coated with a polar plasma-polymerised coating of a thickness (d) in the nanometer range, said coating having multi-functional properties with long-term stability. The process gas contains at least one hydrocarbon that can be substituted and at least one inorganic gas. In a first zone or stage, the substrate is coated using process gases that contain at least one hydrocarbon compound, at least one hydrocarbon compound comprising functional groups containing nitrogen or nitrogen and oxygen and/or at least one inorganic gas containing nitrogen or nitrogen and oxygen. A second zone or stage uses process gases that are devoid of nitrogen and comprise at least one hydrocarbon compound, at least one hydrocarbon compound with functional groups that contain oxygen and/or at least one inorganic gas containing oxygen. Said two stages permit a corresponding lower and upper coating (14, 16) to be applied to the substrate (12).

(57) Zusammenfassung: Substrate (12) werden mit einer polaren plasmapolymerisierten Schicht einer Dicke (d) im Nanometerbereich beschichtet, welche langzeitstabile, multifunktionale Eigenschaften aufweist. Das Prozessgas enthält wenigstens je eine auch substituierte Kohlenwasserstoffverbindung und wenigstens ein anorganisches Gas. In einer ersten Zone oder Stufe wird mit Prozessgasen beschichtet, die wenigstens eine Kohlenwasserstoffverbindung, wenigstens eine Kohlenwasserstoffverbindung mit

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2004/054728 A2



LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK (Gebrauchsmuster), SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

stickstoffhaltigen oder stickstoff- und sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen und/oder wenigstens ein stickstoffhaltiges oder ein stickstoff- und sauerstoffhaltiges anorganisches Gas enthalten. In einer zweiten Zone oder Stufe werden stickstofffreie Prozessgase eingesetzt, die wenigstens eine Kohlenwasserstoffverbindung, wenigstens eine Kohlenwasserstoffverbindung mit sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen und/oder wenigstens ein sauerstoffhaltiges anorganisches Gas enthalten. Dabei wird eine entsprechende Unter- und Oberschicht (14, 16) auf das Substrat (12) aufgetragen.

Substrat mit einer polaren plasmapolymerisierten Schicht

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Beschichten von Substraten mit einer polaren plasmapolymerisierten Schicht einer Dicke im Nanometerbereich, welche langzeitstabile, multifunktionale Eigenschaften aufweist, wobei das Prozessgas wenigstens je eine auch substituierte Kohlenwasserstoffverbindung und wenigstens ein anorganisches Gas enthält. Weiter betrifft die Erfindung ein nach diesem Verfahren hergestelltes beschichtetes Substrat und dessen Verwendung.

Es ist seit einiger Zeit bekannt, Substrate aller Art mit einer dünnen plasmapolymerisierten Schicht zu überziehen. Die ursprünglich schlechte Haftung von Farben, Lack usw. auf dem Substrat und/oder die schlechte Benetzbarkeit des Substrats konnte mit der Einführung von Niederdruckplasma-Verfahren verbessert werden, insbesondere auch bezüglich der Langzeitwerte. Die Beschichtung von Substraten, insbesondere auch von flexiblen polymeren Substraten, erfolgt unter anderem mit Blick auf die Oberflächenbeschaffenheit. Oft ist es auch erforderlich, das Substrat chemisch, physikalisch und/oder mechanisch zu schützen. Wenn die plasmapolymerisierte Schicht mehrere Funktionen gleichzeitig zu übernehmen hat, wird von einer multifunktionalen Schicht gesprochen.

Aus der US 4465738 A ist ein organisches Substrat und ein Verfahren mit einer Beschichtung bekannt, die aus einer Unterschicht aus einem plasmapolymerisierten Alkan, beispielsweise Methan, und einer Oberschicht aus einer plasmapolymerisierten polaren organischen Komponente besteht. Die Beschichtung zeichnet sich durch eine verbesserte Benetzbarkeit und Hydrophilie aus.

Ein Durchbruch ist mit der WO 99/39842 A1 gelungen. Zur Herstellung einer polaren Beschichtung mittels Plasmapolymerisation werden wasserfreie Prozessgase eingesetzt, wodurch bei diesem Einsatz mit mindestens je einer auch

substituierten Kohlenstoffwasserverbindung mit bis zu 8 C-Atomen und einem organischen Gas eine bisher nicht erreichte Langzeitstabilität erreicht werden kann. Die Plasmabeschichtung weist eine initiale Oberflächenspannung von wenigstens 45 mN/m auf, welche während mindestens einem Jahr etwa unverändert bleibt. Die Schichtdicken liegen in der Regel unter 100 nm, sind also im Nanometerbereich. Zur Durchführung des Verfahrens sind gemäss dem die
5 Seiten 5 und 6 der WO 99/39842 A1 überbrückenden Absatz alle Niederdruckplasma-Verfahren geeignet beispielsweise bei einem Druck von 1.6×10^{-2} mbar. Eine Serie von Beispielen ist in Tabelle 1 der WO 99/39842 A1 zusammengefasst. Die Verwendung dieser polaren, langzeitstabilen Schichten ist in-
10 folge der Haftvermittlung, d. h. der verbesserten Adhäsion gegenüber polaren Substanzen und Materialien, ausserordentlich vielfältig, besonders zu erwähnen ist die Bedruckbarkeit, der Kratzschutz, eine Antifog-Wirkung und die Verschweissbarkeit.

15

Der vorliegenden Patentanmeldung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Beschichten von Substraten verschiedenster Art mit einer plasmapolymersierten Schicht und ein Erzeugnis der eingangs genannten Art zu schaffen, welche auch bei erweiterter Substratbasis die Eigenschaften nochmals verbessern, insbesondere die Adhäsion auf der plasmapolymersierten Schicht und dieser
20 Schicht auf dem Substrat erhöhen.

In bezug auf das Verfahren wird die Aufgabe erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass

25

- in einer ersten Zone oder Stufe mit Prozessgasen, die wenigstens eine Kohlenwasserstoffverbindung, wenigstens eine Kohlenwasserstoffverbindung mit stickstoffhaltigen oder stickstoff- und sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen und/oder wenigstens ein stickstoffhaltiges oder ein stickstoff- und sauerstoffhaltiges anorganisches Gas enthalten,
30
- in einer zweiten Zone oder Stufe mit stickstofffreien Prozessgasen, die wenigstens eine Kohlenwasserstoffverbindung, wenigstens eine Kohlenwas-

serstoffverbindung mit sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen und/oder wenigstens ein sauerstoffhaltiges anorganisches Gas enthalten,

5 beschichtet wird. Spezielle und weiterbildende Ausführungsformen des Verfahrens sind Gegenstand von abhängigen Patentansprüchen.

Mit dem erfindungsgemässen Verfahren sind unter Verwendung von effizienten Gasgemischen, welche unabhängig vom Druckbereich und von der Entladungsart anwendbar sind, langzeitstabile, plasmapolymersierte polare Schutzschichten möglich. Es wird ein Weg für die Kombination von mehreren Schichten für multifunktionale Eigenschaften aufgezeigt. Bei mehr als zwei Schichten ist erfindungswesentlich, dass die direkt auf dem Substrat abgeschiedene Schicht stickstoffhaltig, die oberste Schicht stickstofffrei, aber sauerstoffhaltig ist.

15

Polare Plasmaschichten, welche sauerstoff- und/oder stickstoffhaltige funktionelle Gruppen enthalten, können schon bei weit höheren Drucken als in Niederdruckverfahren üblich hergestellt werden, u. a. weil ein gewisser Anteil von Luft den Prozessen nicht schadet, sondern sogar dienlich sein kann, ist ein Druckbereich bis 1000 mbar möglich. Unter diesen Voraussetzungen können praktisch alle bekannten Plasmabeschichtungstechniken, für planare oder dreidimensionale Werkstücke, eingesetzt werden.

20

Die erfindungsgemässe Plasmaschicht kann nahezu beliebig einem Produktionsschritt vorgeschaltet oder nachgeschaltet werden, gleichgültig ob das Werkstück bereits in einer Vakuumkammer eingeschleust wurde und anschliessend z. B. eine Metallisierung stattfindet oder ob es sich um eine bei Atmosphärendruck stattfindende haftvermittelnde Beschichtung vor einer Bedruckung handelt. Weiter kann das Werkstück direkt als Antifog-Funktionsschicht verwendet werden.

30

Die Oberfläche der plasmabeschichteten Werkstücke kann glatter sein als das

- unbehandelte Substrat. Sanftere Oberflächenkonturen begünstigen die Oberflächenbenetzung und damit den hier wesentlichen Antifog-Effekt. Die stickstoffhaltigen Prozessgase der ersten Zone oder Stufe bewirken einerseits eine gute Verankerung der Plasmaschicht auf dem Substrat und können andererseits je nach Steuerung der Prozessparameter (Leistung, Gasgemisch) die Oberfläche mehr oder weniger ausgeprägt glätten und/oder strukturieren, bzw. zu modulieren. Für diesen Effekt ist in erster Linie die ätzende Wirkung von aggressiven Gasen, wie z.B. Lachgas, Ammoniak und Sauerstoff massgebend, insbesondere wenn diese Gase mit erhöhtem Anteil zudosiert werden.
- XPS (Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie)-Messungen belegen, bzw. bestätigen die erwartete Anreicherung mit Sauerstoff und Stickstoff und die Einbindung von Sauerstoff, insbesondere als Hydroxyl-, Carbonyl- oder Carboxyl (Ester) – Gruppen.
- Die erfindungsgemäss abgeschiedenen plasmapolymersierten Schichten zeichnen sich durch ihre steuerbare Multifunktionalität aus, durch Variation von Parametern kann die Plasmaschicht der jeweiligen Anwendung angepasst werden. Allen erfindungsgemäss hergestellten plasmapolymersierten Schichten ist die Langzeitstabilität gemeinsam. Eine weitere, meist erforderliche Eigenschaft ist eine dauerhafte hohe Oberflächenspannung der plasmapolymersierten polaren Schichten, welche dadurch hydrophil sind, was auch eine gute Haftvermittlung gegenüber Dispersionsfarben bedeutet. Weitere Beispiele für die Multifunktionalität der polaren Schichten sind die erwähnte Antifog-Wirkung, die Ausbildung einer Kratzschuttschicht, einer Barrierschicht gegenüber Additiven, Gasen und Flüssigkeiten, welche einerseits aus dem Substrat an die Oberfläche migrieren oder von der Umgebung an der Oberfläche abgelagert werden können, oder einer Flammeschuttschicht.
- Die plasmapolymersierten Schichten werden bevorzugt bei einem Prozessdruck p zwischen 10^{-3} und 1000 mbar, insbesondere zwischen 0,1 und 500 mbar, abgeschieden. Der Prozessdruck liegt aus den erwähnten Gründen be-

- deutend höher als bei vergleichbaren üblichen Verfahren, insbesondere auch als nach der WO 99/39842. Zweckmässig wird der Plasmareaktor vorgängig bis zu einem Basisdruck, der tiefer ist als der Prozessdruck liegt, vorzugsweise wenigstens etwa zehnmal tiefer, abgepumpt, anschliessend mit Prozessgas gefüllt. Nach einem Beschichtungsprozess unterhalb 1000 mbar wird der Plasmareaktor mit beispielsweise Luft, Stickstoff oder Argon geflutet, bis der Normaldruck erreicht ist und der Reaktor geöffnet werden kann. Das Fluten mit Argon ist für die meisten Prozesse zu teuer, Luft ist dafür meistens ausreichend.
- 5
- 10 Die organische Verbindung im Prozessgas kann eine reine Kohlenwasserstoffverbindung oder eine Kohlenwasserstoffverbindung mit substituierten funktionellen Gruppen sein, insbesondere sauerstoff- und/oder stickstoffhaltige polare funktionelle Gruppen.
- 15 Die Kohlenwasserstoffverbindungen selbst können verschiedenster Natur sein:
- Alkane, beispielsweise Methan, Ethan, Propan
 - Alkene, beispielsweise Ethylen, Propylen
 - Alkine, beispielsweise Acetylen
 - 20 - Polyene, d.h. Kohlenwasserstoffe mit mehreren Doppelbindungen
- jeweils in aliphatischer, alicyclischer oder aromatischer Ausbildung, ohne oder mit Verzweigung/en.
- 25 Als schichtbildendes Prozessgas wird insbesondere Acetylen (C_2H_2 , Ethin) verwendet, die anderen Prozessgase steuern die funktionalen Gruppen bei und können dadurch auch atomare Lagen von der Oberfläche abtragen.
- 30 Die Kohlenwasserstoffe können, wie erwähnt, mit Halogenen, wie Chlor und/oder Fluor, oder mit funktionellen polaren Gruppen substituiert sein. Beispiele von funktionellen polaren Gruppen sind Hydroxyl-, Carbonyl-, Carboxylsäure-, Carboxylester-, Amin-, Imin-, Amid- und/oder conjugierte Nitrilgruppen.

Bei einer Zumischung von siliziumhaltigen Prozessgasen werden in der Unter- und/oder Oberschicht zusätzlich SiO_x -haltige funktionelle Gruppen erzeugt und dadurch der Sauerstoffgehalt erhöht. Dabei können auch teilweise C-Atome durch Si-Atome ersetzt werden.

Sowohl für substituierte als auch für nicht substituierte Kohlenwasserstoffverbindungen ist es vorteilhaft, wenn die Moleküle bis maximal acht C-Atome enthalten.

- 10 Die anorganische Komponente der Prozessgase umfasst vorteilhaft Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid, Stickstoff, NO_x , Ammoniak, Wasserstoff, wenigstens ein Halogen und/oder wenigstens ein Edelgas, ist jedoch vorzugsweise wasserfrei.
- 15 Die Prozessgase für die Abscheidung der Unter- und Oberschicht unterscheiden sich grundsätzlich nur bezüglich des Stickstoff- und/oder Sauerstoffgehalts.

Die erfindungsgemässe zweistufige Beschichtung ist insbesondere auch für Lebensmittelverpackungen angezeigt. Es hat sich herausgestellt, dass stickstoffhaltige Gase unter Bildung einer CN-Bindung die Substratoberfläche reinigen. Dies führt zudem zu einer besseren Verankerung der funktionellen polaren Gruppen, was wiederum eine höhere chemische Beständigkeit zur Folge hat. Auf dieser Unterschicht, welche auch sehr dünn sein kann, z. B. etwa 0,3 nm, wird noch eine stickstofffreie, sauerstoffhaltige Oberschicht abgeschieden, damit die stickstoffhaltige Schicht nicht in Kontakt mit Lebensmitteln oder anderen stickstoffempfindlichen Objekten kommen kann.

Für das Abscheiden einer Unter- und einer Oberschicht werden vorteilhaft zwei Plasmaquellen eingesetzt. Bei der ersten Zone/Plasmaquelle wird beispielsweise ein stickstoff-sauerstoff-kohlenwasserstoffhaltiges Gasgemisch zugeführt und eine Unterschicht auf das Substrat abgeschieden. Mit der zweiten Zone/Plasmaquelle wird aus einem stickstofffreien, sauerstoff-kohlenwasser-

stoffhaltigen Prozessgasgemisch eine Oberschicht auf die Unterschicht abgeschieden. Plasmakammern mit zwei Plasmaquellen, wie sie hier verwendet werden, sind dem Fachmann bekannt.

- 5 Nach einer weiteren Variante kann eine einzige Plasmaquelle eingesetzt und zuerst das stickstoff-kohlenwasserstoffhaltige oder stickstoff-sauerstoff-kohlenwasserstoffhaltige Gasgemisch, beim zweiten Durchlauf das sauerstoff-kohlenwasserstoffhaltige Prozessgasgemisch eingeleitet werden.
- 10 In Bezug auf das Erzeugnis wird die Aufgabe erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass eine plasmapolymersierte polare Schicht im Nanometerbereich als eine auf das Substrat aufgebrachte stickstoffhaltige Unterschicht und eine darauf aufgebrachte stickstofffreie, sauerstoffhaltige polare Oberschicht aufgetragen ist. Spezielle und weiterbildende Ausführungsformen des Erzeugnisses
- 15 ergeben sich aus den abhängigen Patentansprüchen.

Die stickstoffhaltige Unterschicht hat vorzugsweise einen Anteil von 40 bis 90% der gesamten Schichtdicke, die polare Oberschicht einen Anteil von 60 bis 10% der gesamten Schichtdicke, vorzugsweise je etwa 50%. Die gesamte

20 Schichtdicke liegt bevorzugt im Bereich von 1 bis 100 nm. Die beschichteten Substrate sind miteinander verschweisssbar.

In einer Schicht, mit einer Unter- und Oberschicht aus Kohlenwasserstoffverbindungen mit sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen liegt das Sauerstoff/Kohlenstoff-Verhältnis vorzugsweise im Bereich von je 0,03 bis 0,8, in der

25 Unterschicht liegt das Verhältnis Stickstoff / Kohlenstoff im gleichen Bereich. Die polare Oberschicht hat, gemittelt in den obersten etwa 2 nm, d.h. an der Oberfläche, bevorzugt ein Sauerstoff / Kohlenstoff – Verhältnis von 0,2 bis 0,6, vorzugsweise von 0,3 bis 0,5 und eine dauerhafte Oberflächenspannung von

30 wenigstens 50 mN/m. An der Oberfläche der Oberschicht können den Sauerstoffgehalt heraufsetzende Carboxylgruppen gebildet werden. Mit der hohen Oberflächenspannung ist insbesondere eine gute Antifog-Wirkung gewährleis-

tet, insbesondere mit einer geeigneten Oberflächentopographie.

Die erfindungsgemässe Schicht lässt sich auf alle Arten von Substraten ab-
scheiden, beispielsweise auf polymere, glasartige, keramische, metallische
5 oder natürliche Oberflächen, insbesondere auf ein Polycarbonat, Polyethylen-
terephthalat, Polypropylen, Polyethylen, Polyamid, Fluoropolymere, Wolle,
Baumwolle, Seide, Glas, Keramik oder auch Kompositwerkstoffe oder Ver-
bundwerkstoffe, alle Materialien (auch natürliche) in Form von Folien, Formkör-
pern, Behältern, Textilien, Vliesstoffen, Membranen, Granulatkörnern, Pulver,
10 Fasern, Gittern und Garnen, Behältern sowie auch in Form beschichteten oder
aktivierten bzw. behandelten Oberflächen von Materialien aller Art.

Ein erfindungsgemässes Erzeugnis wird anhand eines in Fig. 1 schematisch
dargestellten Schichtaufbaus näher erläutert. Diese Figur zeigt ein beschichte-
15 tes Substrat 10 mit einem Substrat 12, einer Unterschicht 14 und einer Ober-
schicht 16. Die beiden polaren plasmapolymersierten Schichten 14, 16 haben
vorliegend eine gesamte Dicke d von vorliegend etwa 10 nm. Die Unterschicht
14 ist stickstoffhaltig, sie weist eine ausgezeichnete Adhäsion zum Substrat 12
auf. Nachteilig könnte sich eine mögliche Aminbildung wegen der Unterschicht
20 14 auswirken. Dieser Nachteil wird durch die sauerstoffhaltige, jedoch stick-
stoffarme bis stickstofffreie Oberschicht 16 verhindert.

Beispiel: Multischichtabscheidung mit einer Mikrowellenentladung

Es wird eine dünne Unterschicht 14 auf ein Substrat 12 mit einer Mikrowellen-
quelle bei 2.45 GHz abgeschieden, unter Verwendung eines Prozessgasgemis-
ches aus Azethylen, Kohlendioxid, Lachgas und Argon, welches in der ersten
Zone bei der Plasmaquelle oder bei der ersten Plasmaquelle eingeführt wird. In
der zweiten Zone bzw. der zweiten Plasmaquelle wird das Gasgemisch
Azethylen, Kohlendioxid und Argon eingeführt, um die Oberschicht zu erzeu-
gen. Mit einem Druckbereich von 0.01 bis 320 mbar und einem Leistungsbe-
reich von 60 bis 2000 Watt wurden so auf den Substraten Polyester, Polypro-

pylen und Polyethylen Oberflächenspannungen von 54 bis 75 mN/m erreicht, welche einen polaren Anteil von 23 bis 51 mN/m aufweisen und mit einem Sauerstoff zu Kohlenstoff Verhältnis von 0.3 bis 0.5 und einem Carboxyl- zu Carbonylgruppen Verhältnis von 0.2 bis 1.2 charakterisiert sind. Die Oberflächenspannung kann unter anderem auch über die Vorschubgeschwindigkeit gesteuert werden. Das Verhältnis Sauerstoff zu Kohlenstoff und das Verhältnis der Carboxyl- zu Carbonyl-Gruppen in den obersten Atomlagen der abgeschiedenen Schichten wurde mit der oberflächenempfindlichen XPS (Photoelektronen Spektroskopie) ermittelt.

Die gleichen Schichteigenschaften können auch mit allen anderen Entladungsarten mit jeweils Anregungsfrequenzen von Null bis 20 GHz und jeweils mit oder ohne Magnetfeldunterstützung erreicht werden. Beispielhaft erwähnt werden DBDs (Dielectric Barrier Discharges), Niederdruck bis Atmosphärendruck-Glimmentladungen, APNEDs (Atmospheric Pressure Non-Equilibrium Discharges), Surface Discharges, Plasmadüsen und Plasmabreitstrahlbrenner.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Beschichten von Substraten (12) mit einer polaren plasmapolymerisierten Schicht einer Dicke (d) im Nanometerbereich, welche langzeitstabile, multifunktionale Eigenschaften aufweist, wobei das Prozessgas wenigstens je eine auch substituierte Kohlenwasserstoffverbindung und wenigstens ein anorganisches Gas enthält,

dadurch gekennzeichnet, dass

- in einer ersten Zone oder Stufe mit Prozessgasen, die wenigstens eine Kohlenwasserstoffverbindung, wenigstens eine Kohlenwasserstoffverbindung mit stickstoffhaltigen oder stickstoff- und sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen und/oder wenigstens ein stickstoffhaltiges oder ein stickstoff- und sauerstoffhaltiges anorganisches Gas enthalten,
- in einer zweiten Zone oder Stufe mit stickstofffreien Prozessgasen, die wenigstens eine Kohlenwasserstoffverbindung, wenigstens eine Kohlenwasserstoffverbindung mit sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen und/oder wenigstens ein sauerstoffhaltiges anorganisches Gas enthalten,

beschichtet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mit einem Prozessdruck (p) von $10^{-3} \leq p \leq 1000$ mbar, vorzugsweise $0,1 \leq p \leq 500$ mbar, beschichtet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass mit Prozessgasen, die als organische Komponenten Kohlenwasserstoffverbindungen mit bis zu maximal acht C-Atomen, und als anorganische Komponenten Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenstoffdioxid, Kohlenmonoxid, Stickoxide, Ammoniak, wenigstens ein Halogen und/oder wenigstens ein Edelgas enthalten, beschichtet wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Unter- und/oder Oberschicht (14, 16) mit zusätzlichen siliziumhaltigen Prozessgasen abgeschieden wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass mit einem Prozessgas, das aliphatische, alicyclische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffverbindungen, vorzugsweise mit funktionellen polaren Gruppen, wie Hydroxyl-, Carbonyl-, Carboxylsäure-, Carboxylester-, Amin-, Imin-, Amid- und/oder konjugierten Nitrilgruppen, enthält, beschichtet wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die stickstoffhaltige oder stickstoff- und sauerstoffhaltige Unterschicht (14) mit einer ersten Plasmaquelle, die sauerstoffhaltige Oberschicht (16) mit einer zweiten Plasmaquelle, oder die Unterschicht (14) und die Oberschicht (16) aus derselben Plasmaquelle mit an verschiedenen Zonen eingespeisten oder alternierenden Prozessgasen aufgetragen wird.
7. Beschichtetes Substrat (10) mit wenigstens zwei mittels Plasmapolymerisation abgeschiedenen, multifunktionalen Schichten (14, 16) und aus Kohlenwasserstoffverbindungen,

dadurch gekennzeichnet, dass

eine plasmapolymerisierte polare Schicht (14,16) im Nanometerbereich als eine auf das Substrat (12) aufgebrachte stickstoffhaltige Unterschicht (14) und eine darauf aufgebrachte stickstofffreie, sauerstoffhaltige polare Oberschicht (16) aufgetragen ist.
8. Beschichtetes Substrat (10) nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet,

dass die stickstoffhaltige oder stickstoff- und sauerstoffhaltige Unterschicht (14) einen Anteil von 40 bis 90%, insbesondere etwa 50%, der gesamten Schichtdicke (d) und die Oberschicht (16) einen Anteil von 60 bis 10% insbesondere etwa 50%, der gesamten Schichtdicke (d) hat, wobei die Schichtdicke vorzugsweise 1 bis 100 nm beträgt.

9. Beschichtetes Substrat (10) nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass das in der plasmapolymersierten polaren Schicht (14,16) aus substituierten Kohlenwasserstoffverbindungen vorliegende Stickstoff/ Kohlenstoff- und/oder das Sauerstoff/Kohlenstoff-Verhältnis im Bereich von je 0,03 bis 0,8 liegt, in der Unterschicht (14) das Stickstoff-/Kohlenstoff-verhältnis im gleichen Bereich.
10. Beschichtetes Substrat (10) nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die polare Oberschicht (16), gemittelt in den obersten etwa 2 nm, ein Kohlenstoff/Sauerstoffverhältnis von 0,2 bis 0,6, vorzugsweise von 0,3 bis 0,5, und eine dauerhafte Oberflächenspannung von vorzugsweise wenigstens 50 mN/m hat.
11. Beschichtetes Substrat (10) nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es auch mit plasmapolymersierter polarer Schicht (14, 16) verschweisbar ist.
12. Verwendung des beschichteten Substrats (10) nach einem der Ansprüche 7 bis 11 als haftvermittelnde Schicht (14, 16) für ein beliebiges polares Material oder eine beliebige Substanz, als Lebensmittelverpackung oder als Antifog-Schicht.
13. Verwendung des beschichteten Substrats (10) nach Anspruch 12 für eine Antifog-Schicht, insbesondere im Lebensmittelbereich.
14. Verwendung des beschichteten Substrats (10) nach Anspruch 12 als

Schutzschicht gegen Migrationen an die Oberfläche, als beidseitig wirkende Barriere für Gase, Additive und Flüssigkeiten, als Degradationsschutz und/oder Kratzschuttschicht.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. Juli 2004 (01.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/054728 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B05D 7/24

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH2003/000822

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Dezember 2003 (17.12.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
2151/02 17. Dezember 2002 (17.12.2002) CH

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): WIPF AG [CH/CH]; Industriestrasse 29, CH-8604
Volketswil (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MOSER, Eva, Maria
[CH/CH]; Quellenweg 9, CH-8224 Löhningen (CH).
HOPP, Heidi [CH/CH]; Wiesenweg 1, CH-5627 Besen-
büren (CH).

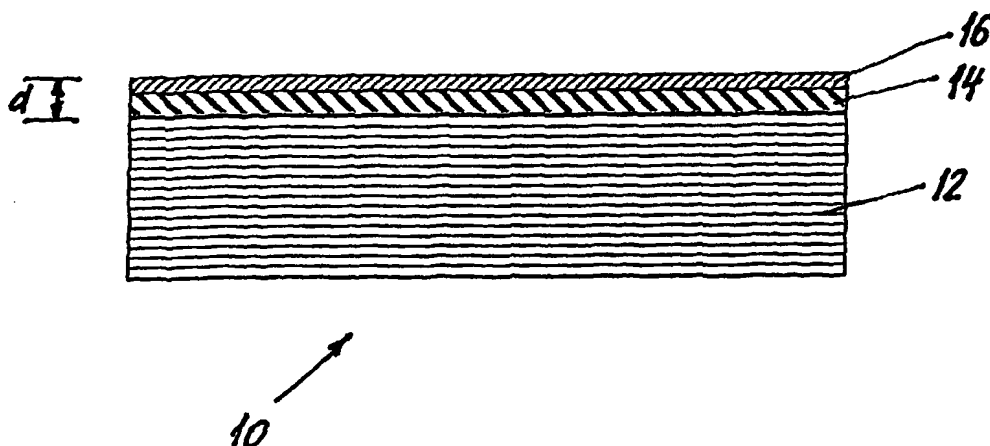
(74) Anwalt: PATENTANWÄLTE BREITER + WIEDMER
AG; Seuzachstrasse 2, Postfach 366, CH-8413 Neftenbach
(CH).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT
(Gebrauchsmuster), AT, AU (petty patent), AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ (Ge-
brauchsmuster), CZ, DE (Gebrauchsmuster), DE, DK (Ge-
brauchsmuster), DK, DM, DZ, EC, EE (Gebrauchsmuster),
EE, ES, FI (Gebrauchsmuster), FI, GB, GD, GE, GH, GM,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: SUBSTRATE COMPRISING A POLAR PLASMA-POLYMERISED COATING

(54) Bezeichnung: SUBSTRAT MIT EINER POLAREN PLASMAPOLYMERISIERTEN SCHICHT



(57) Abstract: The invention relates to substrates (12), which are coated with a polar plasma-polymerised coating of a thickness (d) in the nanometer range, said coating having multi-functional properties with long-term stability. The process gas contains at least one hydrocarbon that can be substituted and at least one inorganic gas. In a first zone or stage, the substrate is coated using process gases that contain at least one hydrocarbon compound, at least one hydrocarbon compound comprising functional groups containing nitrogen or nitrogen and oxygen and/or at least one inorganic gas containing nitrogen or nitrogen and oxygen. A second zone or stage uses process gases that are devoid of nitrogen and comprise at least one hydrocarbon compound, at least one hydrocarbon compound with functional groups that contain oxygen and/or at least one inorganic gas containing oxygen. Said two stages permit a corresponding lower and upper coating (14, 16) to be applied to the substrate (12).

(57) Zusammenfassung: Substrate (12) werden mit einer polaren plasmapolymersierten Schicht einer Dicke (d) im Nanometerbereich beschichtet, welche langzeitstabile, multifunktionale Eigenschaften aufweist. Das Prozessgas enthält wenigstens je eine auch substituierte Kohlenwasserstoffverbindung und wenigstens ein anorganisches Gas. In einer ersten Zone oder Stufe wird mit Prozessgasen beschichtet, die wenigstens eine Kohlenwasserstoffverbindung, wenigstens

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2004/054728 A3



HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK (Gebrauchsmuster), SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(88) **Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts:**

30. September 2004

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

eine Kohlenwasserstoffverbindung mit stickstoffhaltigen oder stickstoff- und sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen und/oder wenigstens ein stickstoffhaltiges oder ein stickstoff- und sauerstoffhaltiges anorganisches Gas enthalten. In einer zweiten Zone oder Stufe werden stickstofffreie Prozessgase eingesetzt, die wenigstens eine Kohlenwasserstoffverbindung, wenigstens eine Kohlenwasserstoffverbindung mit sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen und/oder wenigstens ein sauerstoffhaltiges anorganisches Gas enthalten. Dabei wird eine entsprechende Unter- und Oberschicht (14, 16) auf das Substrat (12) aufgetragen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CH 03/00822

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B05D7/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B05D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 980 196 A (ANTONELLI JOSEPH ALBERT ET AL) 25 December 1990 (1990-12-25) column 2, line 31 - line 60 column 3, line 20 - line 53 column 5, line 60 - column 6, line 48	1,7,12
A	WO 01/55489 A (EMPA ; MOSER EVA MARIA (CH)) 2 August 2001 (2001-08-02) page 11, line 10 - line 25 claims 9,10	1,7,12
A	EP 0 285 870 A (GEN ELECTRIC) 12 October 1988 (1988-10-12) claims 16,18,26	1,7,12
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 August 2004

Date of mailing of the international search report

19/08/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stembrouck, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CH 03/00822

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 199 53 667 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 17 May 2001 (2001-05-17) column 3, line 61 - column 4, line 6 column 4, line 68 - column 5, line 5 claims 1,3-6,8,10	1,7,12
A	US 6 007 875 A (KUNKEL STEFAN ET AL) 28 December 1999 (1999-12-28) column 1, line 61 - line 67 column 2, line 1 - column 50 claim 1	1,7,12
A	EP 0 739 655 A (INPRO INNOVATIONS GMBH) 30 October 1996 (1996-10-30) column 10, line 12 - line 17 column 11, line 16 - line 19 claims 1,4,5	1,7,12
A	US 4 465 738 A (CHANG FRANKLIN S) 14 August 1984 (1984-08-14) column 1, line 51 - line 53 column 2, line 15 - line 56 example 1 claim 1	1,7,12
A	US 4 132 829 A (FLETCHER JAMES C ADMINISTRATOR ET AL) 2 January 1979 (1979-01-02) column 2, line 61 - line 66 column 3, line 3 - line 63 column 6, line 1 - line 7 column 6, line 59 - line 65	1,7,12
A	WO 99/39842 A (MOSER EVA MARIA ;EMPA ST GALLEN EIDGENOESSISCHE (CH)) 12 August 1999 (1999-08-12) cited in the application page 1, line 1 - line 3 page 3, line 6 - line 22 page 5, line 17 - line 19 page 6, line 15 - line 17 page 8, line 1 - line 21 claims 1,3,5,7,9-11,13,14	1,3,4
A	DE 39 08 418 A (PLASMA ELECTRONIC GMBH) 20 September 1990 (1990-09-20) column 2, line 29 - line 30 claims 1-5	1,7,12
A	US 4 598 022 A (KADIJA IGOR V ET AL) 1 July 1986 (1986-07-01) claims 1,2; example 1 & US 4 526 806 A (KADIJA IGOR V ET AL) 2 July 1985 (1985-07-02) claims	1,7,12

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CH 03/00822

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DE 100 53 555 A (FRESENIUS MEDICAL CARE DE GMBH) 8 May 2002 (2002-05-08) claims; examples</p>	1,7,12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/CH 03/00822

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4980196	A	25-12-1990	
		AU 652544 B2	01-09-1994
		AU 6721690 A	03-09-1991
		BR 9007994 A	17-11-1992
		CA 2035991 A1	15-08-1991
		DE 69030107 D1	10-04-1997
		DE 69030107 T2	28-08-1997
		EP 0515373 A1	02-12-1992
		ES 2098275 T3	01-05-1997
		JP 2843670 B2	06-01-1999
		JP 5503876 T	24-06-1993
		KR 143884 B1	15-07-1998
		MX 173224 B	09-02-1994
		NZ 237089 A	26-03-1992
		WO 9112092 A1	22-08-1991
WO 0155489	A	02-08-2001	
		AT 269172 T	15-07-2004
		AU 2660701 A	07-08-2001
		WO 0155489 A2	02-08-2001
		DE 50102589 D1	22-07-2004
		EP 1251975 A2	30-10-2002
		US 2003148139 A1	07-08-2003
EP 0285870	A	12-10-1988	
		US 4842941 A	27-06-1989
		DE 3884438 D1	04-11-1993
		DE 3884438 T2	28-04-1994
		EP 0285870 A2	12-10-1988
		JP 1004343 A	09-01-1989
		JP 2047899 C	25-04-1996
		JP 7081023 B	30-08-1995
DE 19953667	A	17-05-2001	
		DE 19953667 A1	17-05-2001
		WO 0134313 A2	17-05-2001
		EP 1230042 A2	14-08-2002
US 6007875	A	28-12-1999	
		DE 19704947 A1	13-08-1998
		EP 0857518 A1	12-08-1998
		JP 10231310 A	02-09-1998
		DE 59710036 D1	12-06-2003
		ES 2199322 T3	16-02-2004
EP 0739655	A	30-10-1996	
		EP 0739655 A1	30-10-1996
		DE 59505516 D1	06-05-1999
US 4465738	A	14-08-1984	NONE
US 4132829	A	02-01-1979	
		CA 1070263 A1	22-01-1980
		DE 2627622 A1	20-01-1977
		FR 2317748 A1	04-02-1977
		JP 52030886 A	08-03-1977
		NL 7606552 A	27-12-1976
WO 9939842	A	12-08-1999	
		AT 234165 T	15-03-2003
		AU 2147299 A	23-08-1999
		BR 9907692 A	14-11-2000
		CA 2318129 A1	12-08-1999
		WO 9939842 A1	12-08-1999
		DE 59904532 D1	17-04-2003
		EP 1051266 A1	15-11-2000

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/CH 03/00822

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9939842	A	JP 2002502688 T US 6746721 B1	29-01-2002 08-06-2004
DE 3908418	A	20-09-1990 DE 3908418 A1	20-09-1990
US 4598022	A	01-07-1986 US 4526806 A	02-07-1985
US 4526806	A	02-07-1985 US 4598022 A	01-07-1986
DE 10053555	A	08-05-2002 DE 10053555 A1	08-05-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/CH 03/00822

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B05D7/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B05D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 980 196 A (ANTONELLI JOSEPH ALBERT ET AL) 25. Dezember 1990 (1990-12-25) Spalte 2, Zeile 31 - Zeile 60 Spalte 3, Zeile 20 - Zeile 53 Spalte 5, Zeile 60 - Spalte 6, Zeile 48	1,7,12
A	WO 01/55489 A (EMPA ; MOSER EVA MARIA (CH)) 2. August 2001 (2001-08-02) Seite 11, Zeile 10 - Zeile 25 Ansprüche 9,10	1,7,12
A	EP 0 285 870 A (GEN ELECTRIC) 12. Oktober 1988 (1988-10-12) Ansprüche 16,18,26	1,7,12
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. August 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19/08/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Slembrouck, I

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 199 53 667 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 17. Mai 2001 (2001-05-17) Spalte 3, Zeile 61 - Spalte 4, Zeile 6 Spalte 4, Zeile 68 - Spalte 5, Zeile 5 Ansprüche 1,3-6,8,10	1,7,12
A	US 6 007 875 A (KUNKEL STEFAN ET AL) 28. Dezember 1999 (1999-12-28) Spalte 1, Zeile 61 - Zeile 67 Spalte 2, Zeile 1 - Spalte 50 Anspruch 1	1,7,12
A	EP 0 739 655 A (INPRO INNOVATIONS GMBH) 30. Oktober 1996 (1996-10-30) Spalte 10, Zeile 12 - Zeile 17 Spalte 11, Zeile 16 - Zeile 19 Ansprüche 1,4,5	1,7,12
A	US 4 465 738 A (CHANG FRANKLIN S) 14. August 1984 (1984-08-14) Spalte 1, Zeile 51 - Zeile 53 Spalte 2, Zeile 15 - Zeile 56 Beispiel 1 Anspruch 1	1,7,12
A	US 4 132 829 A (FLETCHER JAMES C ADMINISTRATOR ET AL) 2. Januar 1979 (1979-01-02) Spalte 2, Zeile 61 - Zeile 66 Spalte 3, Zeile 3 - Zeile 63 Spalte 6, Zeile 1 - Zeile 7 Spalte 6, Zeile 59 - Zeile 65	1,7,12
A	WO 99/39842 A (MOSER EVA MARIA ;EMPA ST GALLEN EIDGENOESSISCHE (CH)) 12. August 1999 (1999-08-12) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 1 - Zeile 3 Seite 3, Zeile 6 - Zeile 22 Seite 5, Zeile 17 - Zeile 19 Seite 6, Zeile 15 - Zeile 17 Seite 8, Zeile 1 - Zeile 21 Ansprüche 1,3,5,7,9-11,13,14	1,3,4
A	DE 39 08 418 A (PLASMA ELECTRONIC GMBH) 20. September 1990 (1990-09-20) Spalte 2, Zeile 29 - Zeile 30 Ansprüche 1-5	1,7,12
A	US 4 598 022 A (KADIJA IGOR V ET AL) 1. Juli 1986 (1986-07-01) Ansprüche 1,2; Beispiel 1 & US 4 526 806 A (KADIJA IGOR V ET AL) 2. Juli 1985 (1985-07-02) Ansprüche	1,7,12
	-/--	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 100 53 555 A (FRESENIUS MEDICAL CARE DE GMBH) 8. Mai 2002 (2002-05-08) Ansprüche; Beispiele -----	1,7,12

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH 03/00822

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4980196	A	25-12-1990	AU 652544 B2 01-09-1994
			AU 6721690 A 03-09-1991
			BR 9007994 A 17-11-1992
			CA 2035991 A1 15-08-1991
			DE 69030107 D1 10-04-1997
			DE 69030107 T2 28-08-1997
			EP 0515373 A1 02-12-1992
			ES 2098275 T3 01-05-1997
			JP 2843670 B2 06-01-1999
			JP 5503876 T 24-06-1993
			KR 143884 B1 15-07-1998
			MX 173224 B 09-02-1994
			NZ 237089 A 26-03-1992
			WO 9112092 A1 22-08-1991
WO 0155489	A	02-08-2001	AT 269172 T 15-07-2004
			AU 2660701 A 07-08-2001
			WO 0155489 A2 02-08-2001
			DE 50102589 D1 22-07-2004
			EP 1251975 A2 30-10-2002
			US 2003148139 A1 07-08-2003
EP 0285870	A	12-10-1988	US 4842941 A 27-06-1989
			DE 3884438 D1 04-11-1993
			DE 3884438 T2 28-04-1994
			EP 0285870 A2 12-10-1988
			JP 1004343 A 09-01-1989
			JP 2047899 C 25-04-1996
			JP 7081023 B 30-08-1995
DE 19953667	A	17-05-2001	DE 19953667 A1 17-05-2001
			WO 0134313 A2 17-05-2001
			EP 1230042 A2 14-08-2002
US 6007875	A	28-12-1999	DE 19704947 A1 13-08-1998
			EP 0857518 A1 12-08-1998
			JP 10231310 A 02-09-1998
			DE 59710036 D1 12-06-2003
			ES 2199322 T3 16-02-2004
EP 0739655	A	30-10-1996	EP 0739655 A1 30-10-1996
			DE 59505516 D1 06-05-1999
US 4465738	A	14-08-1984	KEINE
US 4132829	A	02-01-1979	CA 1070263 A1 22-01-1980
			DE 2627622 A1 20-01-1977
			FR 2317748 A1 04-02-1977
			JP 52030886 A 08-03-1977
			NL 7606552 A 27-12-1976
WO 9939842	A	12-08-1999	AT 234165 T 15-03-2003
			AU 2147299 A 23-08-1999
			BR 9907692 A 14-11-2000
			CA 2318129 A1 12-08-1999
			WO 9939842 A1 12-08-1999
			DE 59904532 D1 17-04-2003
			EP 1051266 A1 15-11-2000

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Schutzzeichen

PCT/CH 03/00822

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9939842	A		JP 2002502688 T US 6746721 B1		29-01-2002 08-06-2004
DE 3908418	A	20-09-1990	DE 3908418 A1		20-09-1990
US 4598022	A	01-07-1986	US 4526806 A		02-07-1985
US 4526806	A	02-07-1985	US 4598022 A		01-07-1986
DE 10053555	A	08-05-2002	DE 10053555 A1		08-05-2002